



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 469 460 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91112468.3

(51) Int. Cl.⁵: C07D 251/16, C07D 251/18,
C07D 251/52, A01N 47/36

(22) Anmelddetag: 25.07.91

(30) Priorität: 03.08.90 DE 4024754

W-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: Westphalen, Karl-Otto, Dr.

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.02.92 Patentblatt 92/06

Mausbergweg 58

W-6720 Speyer(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

Erfinder: Walter, Helmut, Dr.

Gruenstadter Strasse 82

W-6719 Obrigheim(DE)

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: Gerber, Matthias, Dr.

Ritterstrasse 3

W-6704 Mutterstadt(DE)

(72) Erfinder: Hamprecht, Gerhard, Dr.
Rote-Turm-Strasse 28
W-6940 Weinheim(DE)
Erfinder: Mayer, Horst, Dr.
Faselwiese 19

Erfinder: Grossmann, Klaus, Dr.

Wilhelm-Busch-Strasse 5

W-6703 Limburgerhof(DE)

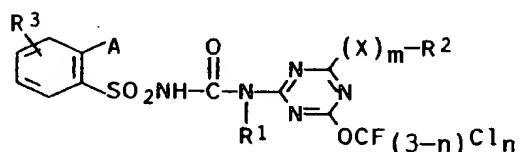
Erfinder: Rademacher, Wilhelm, Dr.

Austrasse 1

W-6703 Limburgerhof(DE)

(54) Herbizide Sulfonylharnstoffe, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Sulfonylharnstoffe der Formel I,

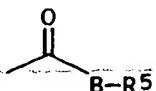


I

in der n und m für 0 oder 1 stehen und die Substituenten folgende Bedeutung haben:

EP 0 469 460 A1

- R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl;
- R² Halogen oder Trifluormethyl, wenn m für O steht oder, wenn m 1 bedeutet, Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl sowie wenn X für O oder S und m für 1 steht, Trifluor- oder Chlordifluormethyl;
- X O, S oder N-R⁴, wobei R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht;
- R³ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy;
- A Halogenalkyl, ein Halogenatom, Cyano, Nitro, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder ein Rest,



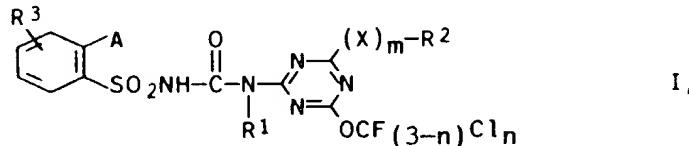
wobei

- B ein Sauerstoffatom oder eine Alkyliminogruppe N-R⁶;
- R⁵ Wasserstoff, eine ggf. substituierte Alkylgruppe, eine ggf. substituierte Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe oder eine Alkinylgruppe;
- R⁶ Wasserstoff, eine Alkylgruppe, oder gemeinsam mit R⁵ eine C₄-C₆-Alkylenkette, worin eine Methylenegruppe durch ein Sauerstoffatom oder eine C₁-C₄-Alkyliminogruppe ersetzt sein kann, bedeutet, sowie deren umweltverträglichen Salze.

Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung der Verbindungen I und deren Verwendung als herbizide und bioregulatorisch wirksame Mittel.

EP 0 469 460 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I,



- 10 in der n und m für 0 oder 1 stehen und die Substituenten folgende Bedeutung haben:
 R¹
 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;
 R²
 Halogen oder Trifluormethyl, wenn m für 0 steht oder C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, wenn
 15 m 1 bedeutet oder Trifluor- oder Chlordifluormethyl wenn X für O oder S und m für 1 steht;
 X
 O, S oder N-R⁴, wobei R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;
 R³
 Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;
 20 A
 C₁-C₄-Halogenalkyl, ein Halogenatom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl-
 oder sulfonyl oder ein Rest



- wobei
 30 B
 ein Sauerstoffatom oder eine Alkyliminogruppe N-R⁶;
 R⁵
 Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, welche bis zu drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-
 35 Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkoxy, C₃-C₇-Cycloalkyl und/oder Phenyl; eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, welche bis zu drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann; eine C₃-C₆-Alkenyl-
 40 Gruppe oder eine C₃-C₆-Alkinylgruppe;
 R⁶
 Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, oder gemeinsam mit R⁵ eine C₄-C₆-Alkylenkette, worin eine Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom oder eine C₁-C₄-Alkyliminogruppe ersetzt sein kann, bedeutet.

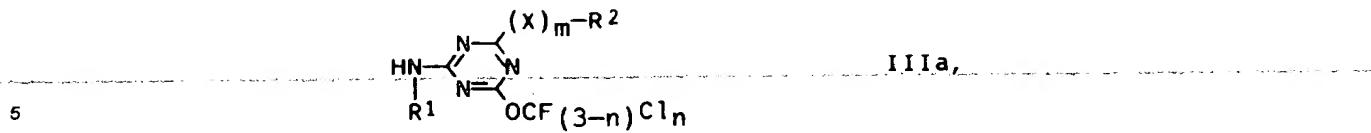
45 Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I sowie ihre Verwendung als herbizide Mittel und Zwischenprodukte zur Herstellung der Sulfonylharnstoffe I.

In den EP-A-84 020 und 169 815 werden Sulfonylharnstoffe beschrieben, die im Pyrimidinteil durch den Difluormethoxy- bzw. den Bromtrifluormethoxyrest substituiert sind. Diese Verbindungen lassen jedoch wegen der unbefriedigenden Selektivität gegen Schadpflanzen zu wünschen übrig. Entsprechend substituierte Triazine wurden bisher nicht bekannt.

Der Erfindung lagen daher neue Verbindungen aus der Klasse der Sulfonyl-1,3,5-triazin-2-yl-harnstoffe mit verbesserten herbiziden Eigenschaften als Aufgabe zugrunde. Entsprechend dieser Aufgabe wurden die eingangs definierten Sulfonylharnstoffe gefunden.

Ferner wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I sowie deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze eine gute Selektivität gegen Schadpflanzen in Kulturen wie Getreide und Erdnüssen haben.

Außerdem wurden chemisch eigenartige Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gefunden. Im Vergleich zu dem Stand der Technik lassen sich die Sulfonylharnstoffe I in hoher Ausbeute und Reinheit herstellen, wenn man ausgeht von substituierten 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazinen der allgemeinen Formel IIIa



in der m für 1 und n für 0 oder 1 stehen und die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹

10 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;

R²

C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;

X

O, S oder N-R⁴, wobei

15 R⁴

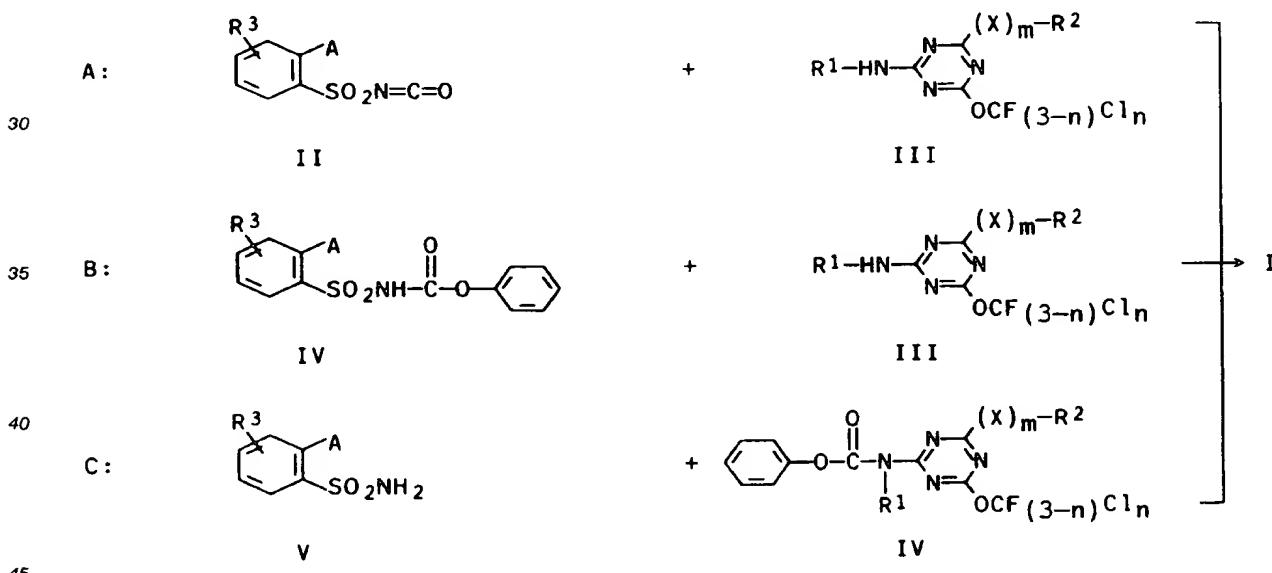
für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

Diese Zwischenprodukte und deren Herstellung sind daher ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Zur Herstellung von im 1,3,5-Triazinteil halogensubstituierten Verbindungen (R² = Hal, m = 0) geht man von entsprechend substituierten 2-Amino-4-fluoralkoxy-6-halogen-1,3,5-triazinen der Struktur IIIb aus (s. 20 Formelschema 2), deren Herstellung Gegenstand der zeitgleichen Anmeldung P 40 24 761 (O.Z. 0050/41799) ist. 1,3,5-Triazinzwischenprodukte mit m = 0 und R² = Trifluormethyl erhält man in analoger Weise gemäß Formelschema 3.

Die erfindungsgemäßen Sulfonylharnstoffe der Formel I sind auf den in Formelschema 1 beschriebenen Wegen A, B und C zugänglich:

25



Ausführungsform A

50 Man setzt ein Sulfonylisocyanat II in an sich bekannter Weise (EP-A-162 723) in einem inerten organischen Lösungsmittel mit ungefähr der stöchiometrischen Menge eines 2-Amino-1,3,5-triazinderivats III bei einer Temperatur von 0 bis 120°C, vorzugsweise 10 bis 1000°C um. Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck (bis 50 bar), vorzugsweise bei 1 bis 5 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind in der obengenannten Literatur aufgeführt.

55

Ausführungsform B

Man setzt ein entsprechendes Sulfonylcarbamat der Formel IV in an sich bekannter Weise (EP-A-162

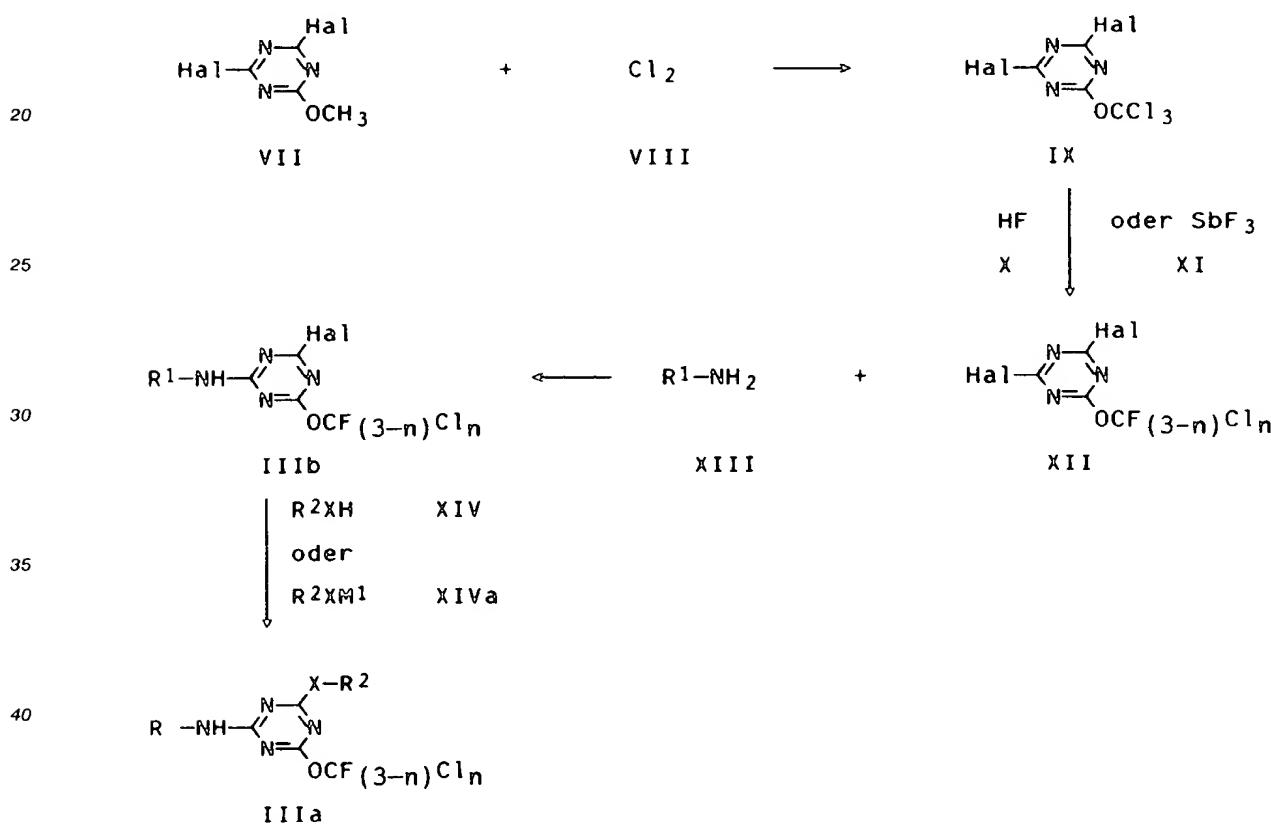
723) in einem inerten organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 120°C, vorzugsweise 10 bis 100°C mit einem 2-Amino-1,3,5-triazinderivats III um. Es können hierbei Basen wie tertiäre Amine zugesetzt werden, wodurch die Reaktion beschleunigt und die Produktqualität verbessert werden.

Geeignete Basen hierfür sind z. B. tertiäre Amine wie Pyridin, die Picoline, 2,4- und 2,6-Lutidin, 2,4,6-Collidin, p-Dimethylaminopyridin, 1,4-Daza(2,2,2)bicyclooctan (DABCO) und 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)-undec-7-en.

Zweckmäßig verwendet man als Lösungsmittel die in der Literatur angegebenen und/oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Acetonitril, Dimethylformamid und/oder Ester wie Essigsäureethylester in einer Menge von 100 bis 4000 Gew.%, vorzugsweise von 1000 bis 2000 Gew.%, bezogen auf die Ausgangsstoffe II, IV und V.

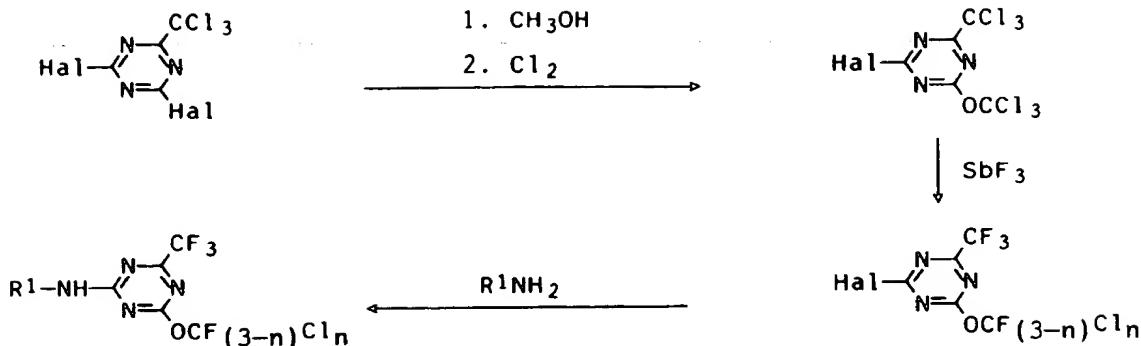
Im Rahmen der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind die 2-Amino-1,3,5-triazin-Zwischenprodukte III auf folgende vorteilhafte Weise zugänglich:

15 Formelschema 2:

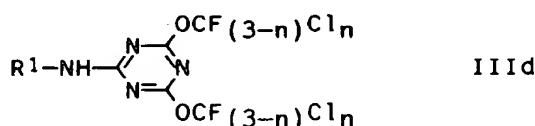


45 In entsprechender Weise gelangt man zu den 2-Amino-6-trifluormethyl-1,3,5-triazinderivaten IIIc, wenn man 2,4-Dihalogen-6-trichlormethyl-1,3,5-triazine gemäß Formelschema 3 umsetzt.

Formelschema 3:



Ausgehend von den Zwischenprodukten XII in Formelschema 2 und Substitution des Halogenatoms in 4-Position durch die in Formelschema 3 beschriebene Reaktionssequenz (1. CH_3OH , 2. Cl_2 , 3. SbF_3) sowie anschließende Umsetzung mit $\text{R}'\text{NH}_2$ gelangt man zu den Zwischenprodukten IIId



Die Chlorierung des 2-Methoxy-1,3,5-triazins VII mit Chlor VIII zu dem Trichlormethoxy-1,3,5-triazin IX führt man beispielsweise bei einer Temperatur von 100 bis 180°C durch.

Als Chlorierungsmittel sind elementares Chlor oder Chlor abgebende Substanzen wie Sulfurylchlorid oder Phosphorpentachlorid geeignet. Chlor kann dabei auch *in situ* durch Oxydation von Chlorwasserstoffsäure, beispielsweise mit Wasserstoffperoxid hergestellt werden.

Die Umsetzung kann in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, beispielsweise einem chlorierten Kohlenwasserstoff wie Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, einer Nitroverbindung wie Nitrobenzol, einer Carbonsäure wie Essigsäure, Propionsäure, einem Säureanhydrid wie Essigsäureanhydrid, einem Säurechlorid wie Chloracetylchlorid, α -Chlorpropionsäurechlorid, α,α -Dichlorpropionsäurechlorid, einem anorganischen Säurehalogenid wie Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid oder bevorzugt ohne Lösungsmittel in der Schmelze des Ausgangsstoffes VII durchgeführt werden.

Gegebenenfalls kann man die Reaktion durch Zugabe eines Radikalstarters beschleunigen; als solcher eignet sich die Bestrahlung mit Licht, vorzugsweise UV-Licht oder die Zugabe von α,α' -Azoisobutyronitril in zweckmäßig einer Menge von 0,2 bis 7 Mol%, bezogen auf den Ausgangsstoff VII. Man kann die Reaktion auch durch Zugabe eines Katalysators beschleunigen; als solcher eignet sich Phosphorpentachlorid, zweckmäßig in einer Menge von 0,5 bis 7 Mol% bezogen auf den Ausgangsstoff VII. In diesem Fall legt man den Ausgangsstoff VII zusammen mit dem Katalysator vor und beginnt dann mit der Chlorierung. Statt des Phosphorpentachlors kann man auch eine dieses unter den Reaktionsbedingungen bildende Ausgangskomponente, z.B. Phosphortrichlorid oder gelben Phosphor, zugeben und dann mit der Chlorierung beginnen.

Ausgangsstoff VII kann mit Chlor in annähernd stöchiometrischer Menge oder vorzugsweise im Überschuß, vorteilhaft mit 3,1 bis 11, insbesondere 3,3 bis 5 mol Cl₂ je Equivalent Methoxy in dem Ausgangsstoff VII umgesetzt werden. Die Umsetzung kann bei einer Temperatur von 100 bis 180°C, vorteilhaft von 120 bis 150°C, drucklos oder unter Druck kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Chloriert man bei 1 bar, so werden zweckmäßig 3,3 bis 5 mol Chlorgas, bezogen auf ein Äquivalent Methoxy in dem Ausgangsstoff VII, eingesetzt, was einem Chlorumsatz von 91 bis 60 % entspricht. Durch geeignete apparative Maßnahmen, z. B. durch Anwendung von mäßigem Überdruck, zweckmäßig 1 bis 10 bar, oder durch Verwendung einer Blasensäule, lässt sich der Chlorumsatz erhöhen. Vorteilhaft lässt man das Chlorgas möglichst lange mit der organischen Phase in Berührung kommen, indem diese beispielsweise stark gerührt wird oder das Chlorgas eine dicke Schicht der organischen Phase durchdringen muß.

Die Reaktionszeit beträgt im allgemeinen etwa 0,5 bis 12 Stunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens geht man so vor, daß man innerhalb von 0,5 bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 bis 10 Stunden die erforderliche Menge Chlorgas unter intensivem Rühren in den flüssigen Ausgangsstoff VII einleitet, wobei man zunächst bei einer Temperatur von 120 bis 130°C beginnt und diese - gegebenenfalls unter Ausnutzung des exothermen Charakters der Reaktion - kontinuierlich steigert, so daß gegen Ende die Umsetzung bei einer Temperatur von 135 bis 150°C durchgeführt wird. Bei größeren Reaktionsansätzen muß dem exothermen Charakter durch äußere Kühlung bzw. geeignete Dosierung der Chlormenge Rechnung getragen werden; mit dem Abflauen der Reaktion entfernt man das Kältebad und kann gegebenenfalls noch nacherhitzen.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Endstoffe kann in üblicher Weise erfolgen. Beispielsweise kann man aus der heißen organischen Phase mittels eines Inertgases Reste an Chlorwasserstoff, Chlor oder Katalysator austragen; dabei hinterbleibt in hoher Ausbeute ein bereits recht reines Rohprodukt. Durch Destillation oder Chromatographie kann es weiter gereinigt oder aber direkt für weitere Umsetzungen eingesetzt werden.

Die Umsetzung des Trichlormethoxy-1,3,5-triazins IX mit einem Halogenaustauschmittel führt man beispielsweise bei einer Temperatur von 0 bis 180°C durch.

Als Halogenaustauschmittel sind Antimontrifluorid in Gegenwart oder Abwesenheit katalytischer Mengen eines Antimon(V)salzes oder Fluorwasserstoff geeignet.

Zweckmäßig verwendet man einen Überschuß von 1 bis 200, vorzugsweise 5 bis 25 mol-% Antimontrifluorid pro Trichlormethylequivalent. Die Katalysatormenge an Antimon(V)salz beträgt zwischen 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 18 mol-% pro Trichlormethylequivalent. Vorzugsweise dosiert man den Ausgangsstoff XI bei 90 bis 130 °C zu der Mischung des Halogenaustauschmittels und erwärmt dann noch zwischen 10 und ca. 240 Minuten auf eine Temperatur zwischen 110 bis 180 °C. Anschließend wird durch Destillation aufgearbeitet.

Man kann die Reaktion jedoch auch kontinuierlich führen, den Ausgangsstoff XI bei 110 bis 180°C innerhalb 10 bis ca. 240 Minuten zugeben und gleichzeitig unter verminderter Druck den entstehenden niedriger siedenden Endstoff XIV abdestillieren. Spuren mitgerissener Antimonsalze lassen sich durch Extraktion mit konz. Salzsäure beseitigen.

Arbeitet man ohne Antimon(V)salz-Katalyse oder setzt nur geringe Mengen, z. B. 0,5 bis 5 mol-% ein, und reduziert die Menge an Antimontrifluorid auf 60 bis 90 mol-% pro Trichlormethylequivalent, so bleibt der Halogenaustausch auf der Chlordifluormethoxystufe stehen.

Anstelle von Antimontrifluorid kann der Halogenaustausch auch mit Fluorwasserstoff bei 0 bis 150°C, vorzugsweise 40 bis 120°C, durchgeführt werden. Hierzu versetzt man in einem Autoklaven den Ausgangsstoff IX mit einem Überschuß von 300 bis 700, vorzugsweise 350 bis 400 mol-% Fluorwasserstoff pro Trichlormethylequivalent und röhrt 10 Minuten bis 10 Stunden. Gegebenenfalls kann die Reaktion in gleicher Weise, wie für die Verwendung von Antimontrifluorid beschrieben, durch Zusatz eines Katalysators wie Antimonpentachlorid beschleunigt werden. Nach dem Entspannen und der Entfernung flüchtiger Bestandteile wird wie beschrieben aufgearbeitet.

Die Umsetzung des Fluormethoxy-1,3,5-triazins XII mit einem Amin XIII führt man beispielsweise bei einer Temperatur von -80 bis 40°C durch.

In Formel XIII steht R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl; C₃-C₄-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Methylethenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl oder 2-Methyl-2-propenyl; C₃-C₄-Alkinyl wie Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl oder 1-Methyl-2-propinyl.

Unter den Aminen, welche eingesetzt werden können, sollen die folgenden erwähnt werden: Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, 2-Propenylamin, 2-Methylethenylamin, 2-Butenylamin, 3-Butenylamin, 1-Methyl-2-propenylamin, 2-Methyl-2-propenylamin, Propargylamin, 2-Butinylamin, 3-Butinylamin und 1-Methyl-2-propinylamin.

Die 2-Halogen-1,3,5-triazine XII können in einem aprotisch polaren Lösungsmittel mit den Aminen XIII bei einer Temperatur von -80 bis 40°C umgesetzt werden, wobei man das Amin XIII entweder in einem Überschuß einsetzt oder eine organische Hilfsbase verwendet.

Für die Umsetzung des 2,4-Dihalogen-1,3,5-triazins XII mit dem Amin XIII sind folgende Lösungsmittel geeignet:

Ether wie Methyl-tert.-butylether, Diethylether, Ethylpropylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Cyclohexylmethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether und Anisol, Ester wie Ethylacetat, n-Butylacetat und Isobutylacetat sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1-Dichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol und 1-Chlornaphthalin und Gemische dieser Lösungsmittel.

Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.%, vorzugsweise

EP 0 469 460 A1

400 bis 1200 Gew.%, bezogen auf den Ausgangsstoff XII.

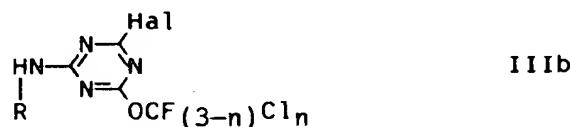
Vorteilhaft gibt man 1,8 bis 2,5, insbesondere 1,95 bis 2,2 mol-Equivalent des Amins XIII, bezogen auf den Ausgangsstoff XII innerhalb 0,5 bis 2 Stunden zu einer Mischung von Ausgangsstoff XII in einem der vorgenannten Lösungsmittel bei (-80°C) bis -40°C, vorzugsweise -70 bis 25°C, röhrt bis zur Vervollständigung der Reaktion bis zu 3 Stunden nach und läßt dann zur Aufarbeitung auf 25°C erwärmen.

Setzt man nur ungefähr stöchiometrische Mengen des Amins XIII ein, so verwendet man zweckmäßig 0,9 bis 1,1, Equivalente einer organischen Hilfsbase, bezogen auf den Ausgangsstoff XII. Als Hilfsbase eignen sich organische Basen wie Trimethylamin, Triethylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, Triisopropylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylpyrrolidin, Pyridin, Chinolin, α -, β -, γ -Picolin, 2,4- und 2,6-Lutidin und Triethylendiamin.

Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Zur Aufarbeitung extrahiert man das Umsetzungsgemisch mit Wasser zur Entfernung der Salze, trocknet und reinigt die organische Phase, z. B. durch Chromatographie. Man kann jedoch auch direkt die organische Phase einengen und den Rückstand mit einem Lösungsmittel verrühren.

Die erfindungsgemäßen 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazine der Formel IIIa erhält man vorteilhaft in der Weise, daß man 2-Amino-4-fluoralkoxy-6-halogen-1,3,5-triazine der Formel IIIb

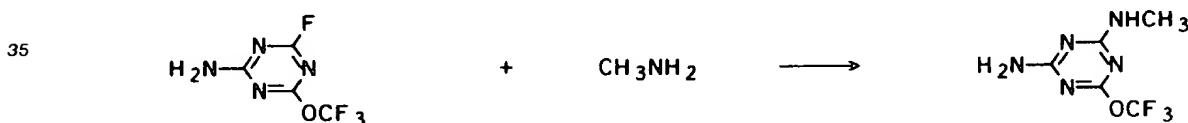


25 in der Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht und R¹ und n die vorgenannte Bedeutung haben, mit einem Nucleophil der Formel XIV

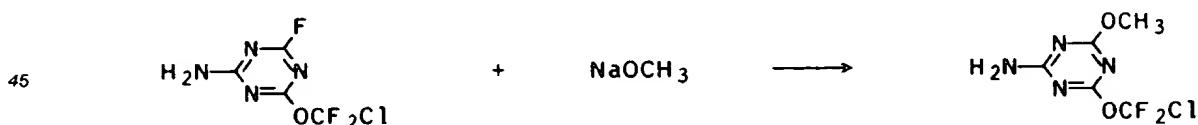
H-X-R² XIV

30 in der X und R² die vorgenannte Bedeutung besitzen, oder dessen Salz umsetzt.

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von 2-Amino-4-fluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin und Methylamin durch folgendes Schema beschrieben werden:



40 Für den Fall der Verwendung von 2-Amino-4-fluor-6-chlordifluormethoxy-1,3,5-triazin und Natriummethylat lässt sich die Umsetzung durch folgendes Schema wiedergeben:



Das Verfahren liefert auf einfacherem und wirtschaftlichem Weg neue 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazine in hoher Ausbeute und Reinheit. Entgegen der Erwartung werden Fluoralkoxygruppen nicht substituiert. Auch das in der Etherseitenkette stehende Chloratom bleibt trotz der alkalischen Reaktionsbedingungen erhalten. Im Hinblick auf den Stand der Technik (s. z.B. EP-A-70 804) sind alle diese vorteilhaften Eigenschaften überraschend.

Bevorzugte Zwischenprodukte IIIa und dementsprechend bevorzugte Ausgangsstoffe IIIb sind solche, in deren Formeln die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl; C₃-C₄-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Methylethenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl; C₃-C₄-Alkinyl wie Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, darüber hinaus kann R¹ auch

- Wasserstoff bedeuten und
 X
 O, S oder N-R⁴, wobei
 R⁴
- 5 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, i-Butyl oder tert.-Butyl steht und
 n
 0 oder 1
 darstellt.
- Die Umsetzung des 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazins IIIb mit einem Nucleophil XIV oder dessen Salz
 10 XIVa führt man beispielsweise bei einer Temperatur von -80 bis 80°C durch. Als Nucleophile XIV sind Ammoniak, aliphatische Amine, Alkohole und Thiole geeignet.
- Unter den Aminen, welche als Nucleophile eingesetzt werden können, sollen die folgenden erwähnt werden: Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, 2-Propenylamin, 2-Methylethenylamin, 2-Butenylamin, 3-Butenylamin, 1-Methyl-2-propenylamin, 2-Methyl-2-propenylamin, Propargylamin, 2-Butinylamin, 3-Butinylamin und 1-Methyl-2-propinylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-n-butylamin, N-Methyl-ethylamin, N-Ethyl-n-propylamin, N-Methyl-allylamin und N-Methyl-propargylamin.
- Unter den Alkoholen, welche als Nucleophile eingesetzt werden können, sollen die folgenden erwähnt werden: Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, 2-Propenol, 2-Methylethenol, 2-Butenol, 3-Butenol, 1-Methyl-2-propenol, 2-Methyl-2-propenol, Propinol, 2-Butinol, 3-Butinol und 1-Methyl-2-propinol.
- Unter den Thiolen, welche als Nucleophile eingesetzt werden können, sollen die folgenden erwähnt werden: Methanthiol, Ethanthiol, n-Propanthiol, i-Propanthiol, n-Butanthiol, i-Butanthiol, sek.-Butanthiol, tert.-Butanthiol, 2-Butenthiol, 2-Methylethenthiol, 2-Butenthiol, 3-Butenthiol, 1-Methyl-2-propenthiol, 2-Methyl-2-propenthiol, Propinthiol, 2-Butinthiol, 3-Butinthiol und 1-Methyl-2-propinthiol.
- Die 4-Halogen-1,3,5-triazine IIIb können in einem aprotisch polaren Lösungsmittel mit den Aminen XIV bei einer Temperatur von -80 bis +80°C, vorteilhaft -30 bis +20°C umgesetzt werden, wobei man das Amin XIV entweder in einem Überschuß einsetzt oder eine organische Hilfsbase verwendet.
- Für die Umsetzung des 4-Halogen-1,3,5-triazins IIIb mit dem Amin XIV sind folgende Lösungsmittel
 30 geeignet:
- Ether wie Methyl-tert.-butylether, Diethylether, Ethylpropylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Cyclohexylmethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether und Anisol, Ester wie Ethylacetat, n-Butylacetat und Isobutylacetat sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1-Dichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol und 1-Chlornaphthalin und Gemische dieser Lösungsmittel.
- Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.%, vorzugsweise 400 bis 1200 Gew.%, bezogen auf den Ausgangsstoff IIIb.
- Vorteilhaft gibt man 1,8 bis 2,5, insbesondere 1,95 bis 2,2 mol-Äquivalente des Amins XIV, bezogen auf den Ausgangsstoff IIIb innerhalb 0,5 bis 2 Stunden zu einer Mischung von Ausgangsstoff IIIb in einem der vorgenannten Lösungsmittel bei (-80) bis 80°C, vorzugsweise -30 bis 25°C, röhrt bis zur Vervollständigung der Reaktion (bis zu 3 Stunden) nach und läßt dann zur Aufarbeitung auf 25°C erwärmen.
- Setzt man nur ungefähr stöchiometrische Mengen des Amins XIV ein, so muß man zweckmäßig 0,9 bis 1,1 Equivalente einer organischen Hilfsbase, bezogen auf den Ausgangsstoff IIIb, zusetzen. Als Hilfsbase eignen sich organische Basen wie Trimethylamin, Triethylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, Triisopropylamin,
 45 N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylpyrrolidin, Pyridin, Chinolin, α -, β -, γ -Picolin, 2,4- und 2,6-Lutidin und Triethylendiamin.
- Wird die Umsetzung mit Alkoholen oder Thiolen durchgeführt, kann man analog der für Amine beschriebenen Reaktionsweise verfahren. Vorteilhaft gibt man das Nucleophil in einer Menge von 0,9 bis 1,3 mol-Äquivalenten bezogen auf den Ausgangsstoff IIIb innerhalb 0,5 bis 2 Stunden zusammen mit einer der vorgenannten Hilfsbasen zu einer Mischung von Ausgangsstoff IIIb in einem der vorgenannten Lösungsmittel bei -30 bis 20°C, röhrt bis zur Vervollständigung der Reaktion (bis zu 3 Stunden) nach und läßt dann zur Aufarbeitung auf 25°C erwärmen.
- Neben den genannten sind als Lösungsmittel auch Ketone; z. B. Aceton, Methylethylketon; dipolare aprotische Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-
 55 Methylpyrrolidon, 1,3-Dimethylimidazolin-2-on; Aromaten, z. B. Benzol, Toluol, Xylool oder entsprechende Gemische geeignet. Vorteilhaft kann man im Fall des Einsatzes von Alkoholen als Nucleophile diese direkt als Lösungsmittel verwenden. Besonders bevorzugt sind Salze von Alkoholen oder Thiolen, die den Einsatz einer organischen Hilfsbase entbehrlich machen. Sie werden auf bekannte Weise unter Verwendung von

Alkali- oder Erdalkalimetallen oder Metallhydriden, z. B. NaH, KH, CaH₂ oder LiH hergestellt.

Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Zur Aufarbeitung extrahiert man das Umsetzungsgemisch mit Wasser zur Entfernung der Salze, trocknet und reinigt die organische Phase, z. B. durch Chromatographie. Die Umsetzungsprodukte sind jedoch meist genügend rein, so daß man nur von dem ausgefallenen Satz abzufiltrieren und die organische Phase einzusaugen braucht.

Bevorzugte Zwischenprodukte der Formel IIIa sind beispielsweise:

- 2-Amino-4-methoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-methoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-ethoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-ethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-allyloxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-allyloxy-6-chlordifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-methylthio-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-methylthio-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-ethylthio-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-ethylthio-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-methylamino-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-ethylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-ethylamino-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-dimethylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-dimethylamino-1,3,5-triazin
- 4-Methoxy-2-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 4-Chlordifluormethoxy-6-methoxy-2-methylamino-1,3,5-triazin
- 4-Ethoxy-2-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 4-Chlordifluormethoxy-6-ethoxy-2-methylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 4-Chlordifluormethoxy-2,6-bis-methylamino-1,3,5-triazin
- 4-Ethylamino-2-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 4-Chlordifluormethoxy-6-ethylamino-2-methylamino-1,3,5-triazin
- 4-Dimethylamino-2-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin
- 4-Chlordifluormethoxy-6-dimethylamino-2-methylamino-1,3,5-triazin

35 Ausführungsform C

Man setzt ein Sulfonamid der Formel V in an sich bekannter Weise (EP-A-141 777) in einem inerten organischen Lösungsmittel mit ungefähr der stöchiometrischen Menge eines Phenylcarbamats VI bei einer Temperatur von 0 bis 120°C, vorzugsweise 20 bis 100°C um. Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck (bis 50 bar), vorzugsweise bei 1 bis 5 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind neben den in der oben zitierten Literatur aufgeführten, z. B. Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitroethan und Nitrobenzol, Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril, Ester wie Essigsäureethylester, Amide wie Dimethylformamid und/oder Ketone wie Aceton. Bevorzugt wird die Umsetzung in Essigsäureethylester als Lösungsmittel und mit Pyridin oder einem der vorstehend genannten tertiären Amin als Base.

Die als Ausgangsstoffe der Formel V benötigten Sulfonamide lassen sich aus substituierten Anthranilestern durch Meerwein-Reaktion und anschließende Umsetzung mit Ammoniak herstellen.

Verbindungen der Formel I, in der R⁵ Wasserstoff bedeutet, erhält man durch Hydrolyse von Estern der Formel I, in der R⁵ einen C₁-C₆-Alkylrest bedeutet. Die Hydrolyse wird mit mindestens der doppelten Menge einer Base wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, zweckmäßig in einem Lösungsmittelgemisch mit der 2- bis 8-fachen Menge Methanol und der 10- bis 40-fachen Menge Wasser, bezogen auf das Gewicht des entsprechenden Esters der Formel I, bei 30 bis 80°C während 1 bis 20 Stunden durchgeführt. Durch Ansäuern fällt man die Sulfonamidcarbonsäuren der Formel I aus.

Im Hinblick auf die biologische Wirksamkeit sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹

Wasserstoff und Methyl;

R²

EP 0 469 460 A1

- Fluor, Chlor und Brom und Trifluormethyl, ($m = 0$), ferner Methyl, Ethyl, n-Propyl und Isopropyl ($m = 1$);
R³
- Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy und Trifluormethyl;
X
- 5 Sauerstoff, Schwefel und eine Aminogruppe -NR⁴, wobei
R⁴
für Wasserstoff, Methyl und Ethyl steht;
A
Chlor, Trifluormethyl, CN, NO₂, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl,
10 Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, eine Carboxylatgruppe und eine Carboxamidgruppe;
R⁵
eine C₁-C₆-Alkylgruppe, insbesondere C₁-C₄-Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl und Isopropyl,
eine C₂-C₄-Alkenylgruppe wie Allyl, Crotyl und Buten-1-en-3-yl;
eine C₂-C₄-Alkinylgruppe wie Propargyl, But-1-in-3-yl und But-2-inyl;
15 Halogenalkyl wie 2-Chlorethyl, 2-Chlor-n-propyl, 3-Chlor-n-propyl, 1-Chlorbut-2-yl, 2-Chlor-iso-butyl, 4-Chlor-n-butyl, Chlor-tert.-butyl, 3-Chlor-prop-2-yl und 2,2,2-Trifluorethyl;
Alkoxyalkyl wie 2-Methoxyethyl, 3-Ethoxyethyl, 3-Methoxy-n-propyl, 2-Methoxy-n-propyl, 3-Methoxy-n-butyl,
1-Methoxy-but-2-yl, Methoxytert.-butyl, 2-Methoxy-n-butyl und 4-Methoxy-n-butyl;
Alkoxyalkoxyalkyl wie 2-Methoxy-ethoxy-methyl, 2-(Ethoxy)-ethoxy-methyl, 2-(Propoxy)-ethoxy-methyl, 2-
20 Methoxy-ethoxy-ethyl, 2-(Ethoxy)-ethoxy-ethyl und 2-(Methoxy-methoxy)-ethyl;
Halogenalkoxyalkyl wie 2-(β -Chlorethoxy)-ethyl, 3-(β -Chlorethoxy)-n-propyl und 3-(γ -Chlor-n-propoxy)-n-propyl;
Cycloalkyl wie Cyclopentyl und Cyclohexyl,
R⁶
- 25 Wasserstoff;
C₁-C₆-, insbesondere C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl und n-Butyl oder gemeinsam mit
R⁵ Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Etylenoxyethylen und Ethylen-N-methylimino-ethylen
und
n
30 0 oder 1.
- Als Salze der Verbindungen der Formel I kommen landwirtschaftlich brauchbare Salze, beispielsweise
Alkalimetallsalze wie das Kalium- oder Natriumsalz, Erdalkalimetallsalze, wie das Calcium-, Magnesium- oder
Bariumsalz, Mangan-, Kupfer-, Zink- oder Eisensalze sowie Ammonium, Phosphonium-, Sulfonium- oder
Sulfoxoniumsalze, beispielsweise Ammoniumsalze, Tetraalkylammoniumsalze, Benzyltrialkylammoniumsal-
ze, Trialkylsulfoniumsalze oder Trialkylsulfoxoniumsalze in Betracht.
Die erfindungsgemäßen herbiziden und wachstumsregulierenden Verbindungen I bzw. die sie enthalten-
den Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch
hochprozentigen wäßrigen, ölichen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldisper-
sionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben,
35 Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe
gewährleisten.
- Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsi-
onen, Pasten oder Öldispersionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis
40 hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen
Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohex-
anol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid,
Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.
- 45 50 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren
Pulvern oder wasserdispersgierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitstet werden. Zur Herstellung
von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder
Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispersgier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden.
Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispersgier- oder Emulgiermittel und eventuell
55 Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser
geeignet sind.
- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfon-
säuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutynaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl-

und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd; Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
 5 Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

10 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerde wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton,

15 Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

- 20 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5.019 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleiner Tropfen geeignet ist.
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5.019 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylool, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 mol Ethylenoxid an 1 mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5.019 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 mol Ethylenoxid an 1 mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5.019 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfaktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- V. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5.019 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselgurkeregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- VI. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5.019 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5.019 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselgurkeregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselgurkeregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5.019 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation der herbiziden und wachstumsregulierenden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Voraufflau- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff bei Anwendung als Herbizide betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 1 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

Die Verbindungen der Formel I können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze verschiedenartig beeinflussen und werden deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt. Die Wirkungsvielfalt der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem

- 5 a) von der Pflanzenart und -sorte,
- b) von dem Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,
- 10 c) von dem Applikationsort und -verfahren z.B. (Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen)
- d) von klimatischen Faktoren, z.B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität
- e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
- 15 f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich
- g) von den angewendeten Konzentrationen der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

20 A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert. Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs auf; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

Als vorteilhaft für die Praxis erweist eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern an Straßenrändern, Hecken, Kanalböschungen und auf Rasenflächen wie Park-, Sport- und Obstanlagen, Zierrasen und Flugplätzen, so daß der Arbeits- und kostenaufwendige Rasenschnitt reduziert werden kann.

Von wirtschaftlichem Interesse ist auch die Erhöhung der Standfestigkeit von lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerns" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

35 Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alternanz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z.B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

40 Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winterraps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generativen Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z.B. Wintergetreide ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit erfindungsgemäß Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und - wegen der relativ geringen Blatt- bzw. Pflanzenmasse - dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z.B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden. Die Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht außerdem bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Bepflanzung des Bodens, so daß ein Mehrertrag bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden kann.

45 B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Zitrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

55 Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen

Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Zitrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, das heißt die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht- bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Dies ist besonders wichtig für landwirtschaftliche Nutzflächen, die unter einem hohen Kostenaufwand künstlich bewässert werden müssen, z.B. in ariden oder semiariden Gebieten. Durch den Einsatz der erfindungsgemäß Substanzen lässt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen. Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kommt es zu einer besseren Ausnutzung des vorhandenen Wassers, weil u.a.

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird
- eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden
- die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und
- das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflußt wird.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wachstumsregulatoren der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d.h. durch die Wurzel sowie - besonders bevorzugt - durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

25 Infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit kann die Aufwandmenge stark variiert werden.

In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäß Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel in einer großen Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

30

35

40

45

50

55

Kulturenliste:

	Botanischer Name	Deutscher Name
5	<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel
	<i>Ananas comosus</i>	Ananas
	<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß
	<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel
10	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napoensis</i>	Kohlrübe
15	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen
	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch
	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor - Färberdistel
	<i>Carya illinoiensis</i>	Pekannußbaum
20	<i>Citrus limon</i>	Zitrone
	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange
	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee
	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
25	<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass
	<i>Daucus carota</i>	Möhre
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
30	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
	<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium</i> <i>arboreum</i> , <i>Gossypium herbaceum</i> , <i>Gossypium vitifolium</i>)	Baumwolle
35	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
40	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffel
	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
	<i>Lens culinaris</i>	Linse

45

50

55

	<u>Botanischer Name</u>	<u>Deutscher Name</u>
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
5	<i>Malus spp.</i>	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
	<i>Medicago sativa</i>	Luizerne
	<i>Musa spp.</i>	Obst- und Mehlbanane
10	<i>Micotiana tabacum (N. rustica)</i>	Takak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
15	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohne
	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Pinus spp.</i>	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
20	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
25	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
	<i>Secale cereale</i>	Roggen
	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
30	<i>Sorghum bicolor (s. vulgare)</i>	Mohrenhirse
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
35	<i>Triticum durum</i>	Hartweizen
	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
	<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe
	<i>Zea mays</i>	Mais

40 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die erfindungsgemäßen Verbindungen I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazin, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiocarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionederivate, Chinolincarbonsäurederivate, Sulfonylharnstoffderivate, Aryloxy-, Heteroaryloxyphenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

45 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

55 Synthesebeispiele

I Herstellung der Vorprodukte

EP 0 469 460 A1

Beispiel I.1

2,4-Difluor-6-trichlormethoxy-1,3,5-triazin

In eine Mischung von 300 g (2,041 mol) 2,4-Difluor-6-methoxy-1,3,5-triazin und 0,3 g α,α' -Azoisobutyronitril leitete man bei 130°C und unter UV-Bestrahlung einen Strom von Chlorgas so ein, daß sich während 2 Stunden eine Temperatur von 140 bis 145°C einstellte. Nach NMR-spektroskopischer Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurde unter äußerer Beheizung noch weitere 3 Stunden bei 135 bis 140°C mit Chlor begast.

Nach dem Absaugen von ausgefallenem Niederschlag und Destillation des Filtrats im Vakuum erhielt man 444 g (87 % d. Th.) der Titelverbindung vom Sdp. 40 bis 46°C/0,3 mbar.

Beispiel I.2

2,4-Difluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin

Zu einer Mischung von 187,4 g (1,048 mol) Antimontrifluorid und 35,2 g (0,117 mol) Antimonpentachlorid wurden die Hälfte von 210 g (0,838 mol) 2,4-Difluor-6-trichlormethoxy-1,3,5-triazin zunächst bei 110°C unter Rühren so zugegeben, daß sich anfangs eine Temperatur von 125°C einstellt; mit dem sich einstellenden Rückfluß mußte bei weiterer Zugabe außen beheizt werden. Es wurde eine Stunde bei 125 bis 130°C gerührt und eine bei 100 bis 105°C siedende Fraktion über eine 25-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde die restliche Hälfte der Trichlormethoxyverbindung innerhalb 30 Minuten zugetropft und die bei 100 bis 105°C übergehende Fraktion kontinuierlich abdestilliert. Die Gesamtreaktionszeit betrug 3 Stunden. Man erhielt 134,4 g (79,8 % d. Th.) der Titelverbindung mit $n_D^{24} = 1.3650$.

Beispiel I.3

6-Chlordifluormethoxy-2,4-difluor-1,3,5-triazin

210 g (0,838 mol) 2,4-Difluor-6-trichlormethoxy-1,3,5-triazin wurden innerhalb 10 Minuten unter Rühren bei 110°C zu 110 g (0,614 mol) Antimontrifluorid gegeben. Nach Zugabe von 3/4 von 9,38 g (0,0313 mol) Antimonpentachlorid wurde auf 145°C erwärmt und 1 Stunde gerührt. Restlicher Katalysator wurde zugegeben und nochmals 2 Stunden gerührt, wobei als niedersiedende Fraktion über eine 30-cm-Füllkörperkolonne zwischen 95 bis 105°C 20 g (11,8 % d. Th.) 2,4-Difluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin erhalten wurde. Der Destillationsrückstand wurde ohne Kolonne destilliert und ergab 94,8 g (52 % d. Th.) der Titelverbindung vom Sdp. 125 bis 130°C; $n_D^{24} = 1.4042$.

35

Beispiel I.4

2,4-Dichlor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin

Zu einer Mischung von 40,9 g (0,229 mol) Antimontrifluorid und 7,03 g (0,0234 mol) Antimonpentachlorid wurden 52 g (0,183 mol) 2,4-Dichlor-6-trichlormethoxy-1,3,5-triazin innerhalb 5 Minuten unter Rühren bei 90°C zugegeben, wobei sich die Temperatur bis auf 180°C erhöhte. Es wurde noch 20 Minuten bei 170 bis 180°C nachgerührt und dann das Rohprodukt bei 90 bis 103°C/70 mbar abdestilliert. Durch nochmalige Destillation erhielt man 32,3 g (75,5 % d. Th.) der Titelverbindung vom Sdp. 165 bis 173°C.

Beispiel I.5

2-Amino-4-fluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin

4,4 g (0,259 mol) Ammoniakgas wurden innerhalb 45 Minuten bei -70 bis -65°C unter Röhren in eine Mischung von 26,0 g (0,1293 mol) 2,4-Difluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin in 100 ml Tetrahydrofuran eingeleitet. Es wurde 2 Stunden bei 70°C und über Nacht unter Erwärmung bis auf 22°C gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde der Rückstand mit Wasser verrührt, abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 22 g (85,9 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 138 bis 139°C.

Beispiel I.6

2,4-Bismethylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin und 2-Methylamino-4-fluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin

5,9 g (0,189 Mol) Methylamin wurden bei -70°C innerhalb 30 Minuten unter Röhren in eine Mischung von 19,0 g (0,0945 Mol) 2,4-Difluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin in 100 ml Diethylether eingegast. Es wurde

2 Stunden bei -70°C und über Nacht unter Erwärmung bis auf 22°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt, in Methylenechlorid aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde über eine Kieselgelsäule fraktioniert chromatographiert, wobei man in den ersten beiden Fraktionen 5,0 g (25 % d. Th.) 2-Methylamino-4-fluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin vom Fp. 68 bis 72°C erhielt. In den weiteren Fraktionen 4 bis 7 isolierte man 10,7 g (51 % d. Th.) des schwerer löslichen 2,4-Bismethylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazins vom Fp. 150 bis 152°C.

Beispiel I.7

2-Amino-4-chlordinfluormethoxy-6-fluor-1,3,5-triazin und 2,4-Diamino-6-chlordinfluormethoxy-1,3,5-triazin

7,8 g (0,46 Mol) Ammoniak wurden innerhalb 45 Minuten unter Röhren bei -70°C in eine Mischung von 50,0 g (0,23 Mol) 2,4-Difluor-6-chlordinfluormethoxy-1,3,5-triazin in 150 ml Tetrahydrofuran eingeleitet. Es wurde 2 Stunden bei 70°C und über Nacht unter Erwärmung bis auf 22°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit Methylenchlorid auf eine Kieselgelsäule geschlämmt und mit gleichem Lösungsmittel eluiert. In den Fraktionen 1 bis 8 erhielt man 21,5 g (43,6 % d. Th.) 2-Amino-4-fluor-6-chlordinfluormethoxy-1,3,5-triazin vom Fp. 131 -133°C.

Durch Nachspülen mit Essigester isolierte man dann in den Fraktionen 9 bis 14 das schwerer lösliche 2,4-Diamino-6-chlordinfluormethoxy-1,3,5-triazin (11,2 g, 23 % d. Th.) vom Fp. 114°C.

Beispiel I.8

2-Chlordinfluormethoxy-4-fluor-6-methylamino-1,3,5-triazin und 2,4-Bismethylamino-6-chlordinfluormethoxy-1,3,5-triazin

5,2 g (0,166 mol) Methylamin wurden innerhalb 20 Minuten unter Röhren bei -70°C in eine Mischung von 18,1 g (0,083 mol) 4-Difluorchlormethoxy-2,6-difluor-1,3,5-triazin und Lösungsmittel eingeleitet. Es wurde 2 Stunden bei -70°C und über Nacht unter Erwärmung bis auf 22°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt, in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Chromatographie über Kieselgel erhielt man in den ersten Fraktionen 5,5 g (29 % d. Th.) 2-Chlordinfluormethoxy-4-fluor-6-methylamino-1,3,5-triazin vom Fp. 62 -64°C. Im Nachlauf isolierte man 8,7 g (44 % d. Th.) 2,4-Bismethylamino-6-chlordinfluormethoxy-1,3,5-triazin vom Fp. 118 bis 120°C.

II Herstellung der Zwischenprodukte IIIa

Beispiel II.1

2-Amino-4-methoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin

9,1 g (0,05 mol) 30%iges Natriummethylat wurden bei 0°C innerhalb 15 Minuten unter Röhren zu einer Mischung von 10 g (0,05 mol) 2-Amino-4-fluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin in 100 ml Methanol gegeben.

Nach einer Stunde Röhren bei 0°C wurde im Vakuum eingeengt, in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen und Einengen erhielt man 10,5 g (99 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 96 bis 101°C.

Beispiel II.2

2-Amino-4-chlordinfluormethoxy-6-methoxy-1,3,5-triazin

8,4 g (0,047 mol) 30%iges Natriummethylat wurden bei 0°C innerhalb 15 Minuten unter Röhren zu einer Mischung von 10 g (0,047 mol) 2-Amino-4-chlordinfluormethoxy-6-fluor-1,3,5-triazin in 100 ml Methanol gegeben. Nach einer Stunde Röhren bei 0°C wurde im Vakuum eingeengt, in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen und Einengen erhielt man 10,4 g (98,5 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 109 bis 111°C.

Beispiel II.3

2-Amino-4-ethoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin

2,3 g (0,093 Mol) 97 % Natriumhydrid wurden portionsweise bei 20 bis 35°C zu 300 ml Ethanol gegeben und 15 Minuten bis zur Lösung gerührt. Bei 0°C wurden dann unter Röhren 18,5 g (0,093 Mol) 2-Amino-4-fluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin innerhalb 10 Minuten zugegeben, 1 Stunde bei 0°C und über

EP 0 469 460 A1

Nacht bei 22°C gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen, mit Wasser extrahiert und getrocknet. Nach dem Einengen erhielt man 17,9 g (85,9 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 69 bis 71°C.

5 Beispiel II.4

2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-ethoxy-1,3,5-triazin

1,2 g (0,047 mol) 97 % Natriumhydrid wurden bei 20 bis 35°C portionsweise zu 150 ml Ethanol gegeben und 15 Minuten bis zur Lösung gerührt. Anschließend wurde bei 0°C unter Rühren 10,0 g (0,047 mol) 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-fluor-1,3,5-triazin zugegeben, 1 Stunde bei 0°C und über Nacht bei 22°C gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen, mit Wasser extrahiert und getrocknet. Nach dem Einengen erhielt man 10,6 g (94,6 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 63 bis 65°C.

15 Beispiel II.5

2-Amino-4-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin

3,5 g (0,011 mol) Methylamin wurden bei 0°C innerhalb 20 Minuten unter Rühren in eine Lösung von 11 g (0,055 Mol) 2-Amino-4-fluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin in 150 ml Tetrahydrofuran eingegast. Es wurde eine Stunde bei 0°C und über Nacht bei 22°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt, mit Wasser verrührt und getrocknet. Man erhielt 10,8 g (93,1 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 155 bis 157°C (Zers.).

Beispiel II.6

25 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-methylamino-1,3,5-triazin

2,9 g (0,093 mol) Methylamin wurden innerhalb 20 Minuten unter Rühren bei 0°C in eine Lösung von 10 g (0,047 mol) 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-fluor-1,3,5-triazin in 150 ml Diethylether eingegast. Es wurde eine Stunde bei 0°C und über Nacht bei 22°C gerührt. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Einengen erhielt man 9,4 g (89,5 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 143°C (Zers.).

Beispiel II.7

2-Amino-4-dimethylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin

35 5,0 g (0,011 mol) Dimethylamin wurden innerhalb 20 Minuten unter Rühren bei 0°C in eine Lösung von 11 g (0,055 mol) 2-Amino-4-fluor-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin in 150 ml Tetrahydrofuran eingegast. Es wurde eine Stunde bei 0°C und über Nacht bei 22°C gerührt. Nach dem Einengen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhielt man 9,9 g (80,7 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 114 bis 118°C (Zers.).

40 Beispiel II.8

2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-dimethylamino-1,3,5-triazin

4,2 g (0,093 mol) Dimethylamin wurden innerhalb 20 Minuten unter Rühren bei 0°C in eine Lösung von 10 g (0,047 mol) 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-fluor-1,3,5-triazin in 150 ml Diethylether eingeleitet. Es wurde eine Stunde bei 0°C und über Nacht bei 22°C gerührt. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Einengen erhielt man 9,8 g (87,8 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 130 bis 133°C (Zers.).

III Herstellung der Sulfonylharnstoffverbindungen I

50 Beispiel III.1

2-((4-Methoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl)-aminosulfonyl)-benzoësäuremethylester

3,6 g (0,015 mol) 2-Carbomethoxy-benzosulfonylisocyanat in 4 ml 1,2-Dichlorethan wurden innerhalb 5 Minuten unter Rühren bei 22°C zu einer Mischung 3,15 g (0,015 mol) 2-Amino-4-methoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin in 150 ml 1,2-Dichlorethan gegeben und 12 Stunden bei 22°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt und mit Methyltert.-butylether/Petrolether 1 : 1 kristallisiert, abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Man erhielt 5,1 g (75,4 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 149°C (Zers.). (Wirkstoffbeispiel 5.001).

Beispiel III.2

2-(((4-Methoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl)-aminosulfonyl)-benzoësäuremethylesternatriumsalz

5 1,8 g (0,004 mol) der Verbindung aus Beispiel III.1 wurden in 30 ml Methanol suspendiert und mit 0,72 g (0,004 Mol) 30%iger Natriummethylatlösung unter Röhren bei 10 bis 15°C versetzt. Die klare Lösung wurde nach 10 Minuten Röhren im Vakuum eingeengt, wobei 1,9 g (100 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 118°C (Zers.) anfielen. (Wirkstoffbeispiel 5.019).

10 Beispiel III.3

2-((4-Methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)amino-carbonyl)-amino-sulfonyl)-benzoësäureethylester

15 3,1 g (0,012 mol) 2-Carboethoxy-benzosulfonylisocyanat in 3 ml Methylenechlorid wurden innerhalb 10 Minuten unter Röhren bei 22°C zu einer Mischung 2,5 g (0,012 mol) 2-Amino-4-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin in 150 ml Methylenechlorid gegeben und 30 Stunden bei 22°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt, mit Methyl-tert.-butylether verrührt und abgesaugt. Nach weiterem Waschen mit Methanol und Trocknen erhielt man 3,8 g (67,4 % d. Th.) der Titelverbindung vom Fp. 182 bis 184°C (Zers.). (Wirkstoffbeispiel 7.003).

20 Die in den nachstehenden Beispielen wiedergegebene Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen der Formel I benutzt; die erhaltenen Verbindungen sind in den nachfolgenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt; Verbindungen ohne diese Angaben lassen sich aus den entsprechenden Stoffen in analoger Weise aufbauen. Sie lassen aufgrund ihrer nahen strukturellen Beziehungen zu den hergestellten und untersuchten 25 Verbindungen eine gleichartige Wirkung erwarten.

30

35

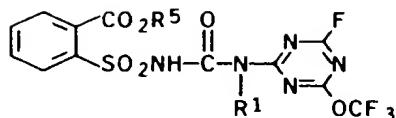
40

45

50

55

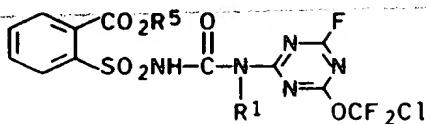
Tabelle 1



10	Nr.	R ¹	R ⁵	Fp (°C)
15	1.001	H	CH ₃	163
	1.002	CH ₃	CH ₃	
	1.003	H	CH ₂ CH ₃	
20	1.004	CH ₃	CH ₂ CH ₃	
	1.005	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	1.006	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	
25	1.007	H	CH(CH ₃) ₂	
	1.008	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
	1.009	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	
	1.010	H	CH ₂ -C≡C-CH ₃	
30	1.011	H	(CH ₂) ₂ Cl	
	1.012	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl	
	1.013	H	(CH ₂) ₂ OCH ₃	
35	1.014	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	
	1.015	H	Cyclopentyl	
	1.016	H	Cyclohexyl	
	1.017	H	CH ₂ CF ₃	
40	1.018	H	(CH ₂) ₂ SCH ₃	
	1.019	H	CH ₃	Na-salz
	1.020	CH ₃	CH ₃	Na-salz
45	1.021	H	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	1.022	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	1.023	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	Na-salz
50	1.024	H	(CH ₂) ₂ Cl	Na-salz

Tabelle 2

5



10

Nr.	R ¹	R ⁵	Fp (°C)
-----	----------------	----------------	---------

15	2.001	H	CH ₃	
	2.002	CH ₃	CH ₃	
	2.003	H	CH ₂ CH ₃	
20	2.004	CH ₃	CH ₂ CH ₃	
	2.005	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	2.006	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	2.007	H	CH(CH ₃) ₂	
25	2.008	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
	2.009	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	
	2.010	H	CH ₂ -C≡C-CH ₃	
30	2.011	H	(CH ₂) ₂ Cl	
	2.012	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl	
	2.013	H	(CH ₂) ₂ OCH ₃	
35	2.014	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	
	2.015	H	Cyclopentyl	
	2.016	H	Cyclohexyl	
	2.017	H	CH ₂ CF ₃	
40	2.018	H	(CH ₂) ₂ SCH ₃	
	2.019	H	CH ₃	Na-salz
	2.020	CH ₃	CH ₃	Na-salz
45	2.021	H	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	2.022	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	2.023	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	Na-salz
50	2.024	H	(CH ₂) ₂ Cl	Na-salz

55

Tabelle 3

5

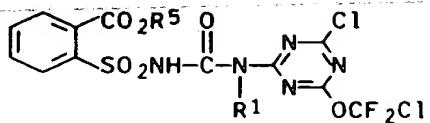
	Nr.	R ¹	R ⁵	Fp (°C)
15	3.001	H	CH ₃	
	3.002	CH ₃	CH ₃	
	3.003	H	CH ₂ CH ₃	
20	3.004	CH ₃	CH ₂ CH ₃	
	3.005	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	3.006	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	3.007	H	CH(CH ₃) ₂	
25	3.008	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
	3.009	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	
	3.010	H	CH ₂ -C≡C-CH ₃	
30	3.011	H	(CH ₂) ₂ Cl	
	3.012	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl	
	3.013	H	(CH ₂) ₂ OCH ₃	
	3.014	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	
35	3.015	H	Cyclopentyl	
	3.016	H	Cyclohexyl	
	3.017	H	CH ₂ CF ₃	
40	3.018	H	(CH ₂) ₂ SCH ₃	
	3.019	H	CH ₃	Na-salz
	3.020	CH ₃	CH ₃	Na-salz
	3.021	H	CH ₂ CH ₃	Na-salz
45	3.022	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	3.023	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	Na-salz
	3.024	H	(CH ₂) ₂ Cl	Na-salz

50

55

Tabelle 4

5



10

Nr.

 R^1 R^5

Fp (°C)

15	4.001	H	CH ₃	
	4.002	CH ₃	CH ₃	
	4.003	H	CH ₂ CH ₃	
20	4.004	CH ₃	CH ₂ CH ₃	
	4.005	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	4.006	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	4.007	H	CH(CH ₃) ₂	
25	4.008	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
	4.009	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	
	4.010	H	CH ₂ -C≡C-CH ₃	
30	4.011	H	(CH ₂) ₂ Cl	
	4.012	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl	
	4.013	H	(CH ₂) ₂ OCH ₃	
35	4.014	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	
	4.015	H	Cyclopentyl	
	4.016	H	Cyclohexyl	
	4.017	H	CH ₂ CF ₃	
40	4.018	H	(CH ₂) ₂ SCH ₃	
	4.019	H	CH ₃	Na-salz
	4.020	CH ₃	CH ₃	Na-salz
45	4.021	H	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	4.022	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	4.023	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	Na-salz
50	4.024	H	(CH ₂) ₂ Cl	Na-salz

Tabelle 5

5

CC1=C(N(C(=O)N2C(O)N=C(O)C(F)(F)C2)S(=O)(=O)c3ccccc3)C(=O)R5

	Nr.	R ¹	R ⁵	Fp (°C)
15	5.001	H	CH ₃	149 Zers.
	5.002	CH ₃	CH ₃	
	5.003	H	CH ₂ CH ₃	
20	5.004	CH ₃	CH ₂ CH ₃	
	5.005	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	5.006	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	5.007	H	CH(CH ₃) ₂	
25	5.008	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
	5.009	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	
	5.010	H	CH ₂ -C≡C-CH ₃	
30	5.011	H	(CH ₂) ₂ Cl	
	5.012	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl	
	5.013	H	(CH ₂) ₂ OCH ₃	
	5.014	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	
35	5.015	H	Cyclopentyl	
	5.016	H	Cyclohexyl	
	5.017	H	CH ₂ CF ₃	
40	5.018	H	(CH ₂) ₂ SCH ₃	
	5.019	H	CH ₃	118 Zers. Na-salz
	5.020	CH ₃	CH ₃	Na-salz
	5.021	H	CH ₂ CH ₃	Na-salz
45	5.022	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	5.023	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	Na-salz
	5.024	H	(CH ₂) ₂ Cl	Na-salz

50

55

Tabelle 6

5

	Nr.	R ¹	R ⁵	Fp (°C)
15	6.001	H	CH ₃	128-135
	6.002	CH ₃	CH ₃	
	6.003	H	CH ₂ CH ₃	
20	6.004	CH ₃	CH ₂ CH ₃	
	6.005	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	6.006	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	6.007	H	CH(CH ₃) ₂	
25	6.008	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
	6.009	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	
	6.010	H	CH ₂ -C≡C-CH ₃	
30	6.011	H	(CH ₂) ₂ Cl	
	6.012	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl	
	6.013	H	(CH ₂) ₂ OCH ₃	
	6.014	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	
35	6.015	H	Cyclopentyl	
	6.016	H	Cyclohexyl	
	6.017	H	CH ₂ CF ₃	
40	6.018	H	(CH ₂) ₂ SCH ₃	
	6.019	H	CH ₃	135 Zers. Na-salz
	6.020	CH ₃	CH ₃	Na-salz
	6.021	H	CH ₂ CH ₃	Na-salz
45	6.022	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Na-salz
	6.023	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	Na-salz
	6.024	H	(CH ₂) ₂ Cl	Na-salz

50

55

Tabelle 7

5

10	Nr.	R ¹	R ⁵
15	7.001	H	CH ₃
	7.002	CH ₃	CH ₃
	7.003	H	CH ₂ CH ₃
20	7.004	CH ₃	CH ₂ CH ₃
	7.005	H	(CH ₂) ₂ CH ₃
	7.006	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃
	7.007	H	CH(CH ₃) ₂
25	7.008	H	CH ₂ -CH=CH ₂
	7.009	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	7.010	H	CH ₂ -C≡C-CH ₃
30	7.011	H	(CH ₂) ₂ Cl
	7.012	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl
	7.013	H	(CH ₂) ₂ OCH ₃
	7.014	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃
35	7.015	H	Cyclopentyl
	7.016	H	Cyclohexyl
	7.017	H	CH ₂ CF ₃
40	7.018	H	(CH ₂) ₂ SCH ₃
	7.019	H	CH ₃
	7.020	CH ₃	155-160 Zers. Na-salz
	7.021	H	Na-salz
45	7.022	CH ₃	Na-salz
	7.023	H	Na-salz
	7.024	H	Na-salz

50

55

Tabelle 8

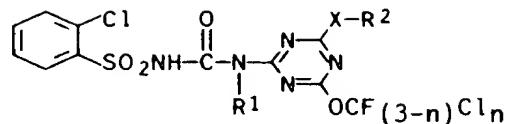
5

	Nr.	R ¹	R ⁵	Fp (°C)
15	8.001	H	CH ₃	159 Zers.
	8.002	CH ₃	CH ₃	
	8.003	H	CH ₂ CH ₃	
20	8.004	CH ₃	CH ₂ CH ₃	
	8.005	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	8.006	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	
	8.007	H	CH(CH ₃) ₂	
25	8.008	H	CH ₂ -CH=CH ₂	
	8.009	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	
	8.010	H	CH ₂ -C≡C-CH ₃	
30	8.011	H	(CH ₂) ₂ Cl	
	8.012	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl	
	8.013	H	(CH ₂) ₂ OCH ₃	
	8.014	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	
35	8.015	H	Cyclopentyl	
	8.016	H	Cyclohexyl	
	8.017	H	CH ₂ CF ₃	
40	8.018	H	(CH ₂) ₂ SCH ₃	
	8.019	H	CH ₃	175-179 Zers. Na-Salz
	8.020	CH ₃	CH ₃	Na-Salz
	8.021	H	CH ₂ CH ₃	Na-Salz
45	8.022	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Na-Salz
	8.023	H	(CH ₂) ₂ CH ₃	Na-Salz
	8.024	H	(CH ₂) ₂ Cl	Na-Salz

50

55

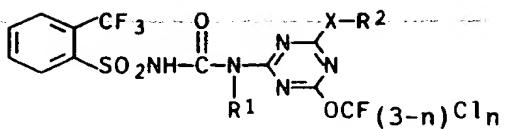
Tabelle 9



	Nr.	R ¹	X	R ²	n	Fp (°C)
10						
15	9.001	H	-	F	0	
	9.002	H	-	Cl	0	
	9.003	CH ₃	-	F	0	
20	9.004	CH ₃	-	Cl	0	
	9.005	H	-	F	1	
	9.006	H	-	Cl	1	
	9.007	CH ₃	-	F	1	
25	9.008	CH ₃	-	Cl	1	
	9.009	H	-	F	0	Na-salz
	9.010	H	-	Cl	0	Na-salz
30	9.011	H	O	CH ₃	0	165 (Zers.)
	9.012	H	O	CH ₃	1	
	9.013	CH ₃	O	CH ₃	0	
	9.014	CH ₃	O	CH ₃	1	
35	9.015	CH ₃	O	CH ₃	0	Na-salz
	9.016	CH ₃	O	CH ₃	1	Na-salz
	9.017	H	NH	CH ₃	0	149 (Zers.)
40	9.018	H	NH	CH ₃	1	
	9.019	H	NCH ₃	CH ₃	0	194 (Zers.)
	9.020	H	NCH ₃	CH ₃	1	
	9.021	CH ₃	NCH ₃	CH ₃	0	
45	9.022	H	O	CH ₃	0	Na-salz
	9.023	H	NCH ₃	CH ₃	0	168 Na-salz (Zersetzung)

EP 0 469 460 A1

Tabelle 10



10	Nr.	R ¹	X	R ²	n	Fp (°C)
15	10.001	H	-	F	0	
	10.002	H	-	Cl	0	
	10.003	H	-	F	1	
	10.004	H	-	Cl	1	
20	10.005	H	O	CH ₃	0	
	10.006	H	O	CH ₃	1	133
	10.007	H	NH	CH ₃	0	197
	10.008	H	NH	CH ₃	1	
25	10.009	CH ₃	NH	CH ₃	0	
	10.010	CH ₃	NH	CH ₃	1	
	10.011	H	O	CH ₃	0	173 Na-salz
	10.012	H	NCH ₃	CH ₃	0	174 Na-salz
30	10.013	H	NCH ₃	CH ₃	0	162
	10.014	H	NH	CH ₃	0	175 Na-salz

35

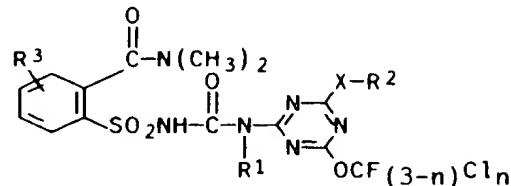
40

45

50

55

Tabelle 11

5
10

Nr.	R ¹	X	R ²	R ³	n	Fp (°C)
11.001	H	-	F	-	0	
11.002	H	-	Cl	-	0	
11.003	H	-	F	-	1	
11.004	H	-	Cl	-	1	
11.005	H	O	CH ₃	-	0	
11.006	H	O	CH ₃	3-F	1	
11.007	H	NH	CH ₃	-	0	
11.008	H	NH	CH ₃	-	1	
11.009	H	O	CH ₃	5-Cl	0	
11.010	H	O	CH ₃	5-Cl	1	

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

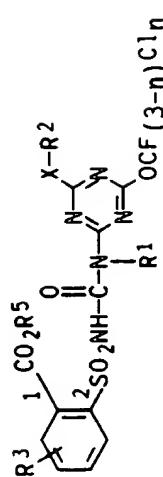
40

45

50

55

Tabelle 12



Nr.	R ¹	X	R ²	R ³	R ⁵	n	Fp (°C)
12.001	H	-	F	3-F	CH ₃	0	
12.002	H	-	C1	3-F	CH ₃	0	
12.003	H	-	F	3-F	CH ₃	1	
12.004	H	-	C1	3-F	CH ₃	1	
12.005	H	0	CH ₃	3-F	CH ₃	0	
12.006	H	0	CH ₃	3-F	CH ₃	1	
12.007	H	0	CH ₃	5-C1	CH ₃	0	
12.008	H	0	CH ₃	5-C1	CH ₃	1	
12.009	H	-	F	5-C1	CH ₃	0	
12.010	H	-	F	5-C1	CH ₃	1	
12.011	H	-	C1	5-C1	CH ₃	0	
12.012	H	-	C1	5-C1	CH ₃	1	
12.013	H	-	F	6-CH ₃	CH ₃	0	
12.014	H	-	F	6-CH ₃	CH ₃	1	
12.015	H	-	C1	6-CH ₃	CH ₃	0	
12.016	H	-	C1	6-CH ₃	CH ₃	1	
12.017	H	0	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	0	

Tabelle 12 (Forts.)

Nr.	R ¹	x	R ²	R ³	R ⁵	n	Fp (°C)
12.018	H	0	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	1	
12.019	H	NH	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	0	
12.020	H	NH	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	1	
12.021	CH ₃	NH	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	0	
12.022	H	NH	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	0	Na-Salz
12.023	H	-	CF ₃	-	CH ₃	0	
12.024	H	-	CF ₃	-	CH ₃	0	
12.025	CH ₃	-	CF ₃	-	CH ₃	0	
12.026	H	-	CF ₃	-	CH ₃	1	
12.027	H	N-CH ₃	CH ₃	-	CH ₃	0	172 Zers.
12.028	H	N-CH ₃	CH ₃	-	CH ₃	0	170-175 Zers. Na-Salz
12.029	H	N-CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	0	
12.030	H	N-CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	1	
12.031	H	N-CH ₃	CH ₃	-	CH ₃	0	
12.032	H	N-CH ₃	CH ₃	-	CH ₃	1	158 Zers.
12.033	H	0	C ₂ H ₅	-	CH ₃	0	160-164
12.034	H	0	C ₂ H ₅	-	CH ₃	0	Na-Salz
12.035	H	0	C ₂ H ₅	-	CH ₃	1	83-86 Zers.
12.036	CH ₃	0	C ₂ H ₅	-	CH ₃	1	Na-Salz
12.037	H	0	C ₂ H ₅	6-CH ₃	CH ₃	0	
12.038	H	0	C ₂ H ₅	5-C ₁	CH ₃	0	
12.039	CH ₃	0	C ₂ H ₅	5-C ₁	CH ₃	0	
12.040	H	0	C ₂ H ₅	5-C ₁	CH ₃	1	

Tabelle 12 (Forts.)

Nr.	R ¹	x	R ²	R ³	R ⁵	n	Fp (°C)
12.041	H	0	CH ₃	-	C ₂ H ₅	0	Na-Salz
12.042	H	0	CH ₃	-	C ₂ H ₅	0	Na-Salz
12.043	H	0	CH ₃	-	C ₂ H ₅	1	Na-Salz
12.044	H	0	C ₂ H ₅	5-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.045	H	0	CH ₃	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.046	H	0	CH ₃	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.047	H	0	CH ₃	4-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.048	H	0	CH ₃	4-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.049	H	0	CH ₃	3-CI	CH ₃	1	Na-Salz
12.050	H	0	CH ₃	3-CI	CH ₃	1	Na-Salz
12.051	H	NH	CH ₃	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.052	H	NH	CH ₃	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.053	H	NH	CH ₃	3-CI	CH ₃	1	Na-Salz
12.054	H	NH	CH ₃	3-CI	CH ₃	1	Na-Salz
12.055	H	NCH ₃	CH ₃	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.056	H	NCH ₃	CH ₃	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.057	H	NCH ₃	CH ₃	3-CI	CH ₃	1	Na-Salz
12.058	H	NCH ₃	CH ₃	3-CI	CH ₃	1	Na-Salz
12.059	CH ₃	-	F	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.060	H	-	F	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.061	H	-	F	3-CI	CH ₃	0	Na-Salz
12.062	H	-	F	3-CI	CH ₃	1	Na-Salz
12.063	H	-	F	3-CI	CH ₃	1	Na-Salz

Tabelle 12 (Forts.)

Nr.	R ¹	X	R ²	R ³	R ⁵	n	Fp (°C)
12.064	H	-	C1	3-C1	CH ₃	0	
12.065	H	0	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	0	
12.066	H	0	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	0	Na-Salz
12.067	H	0	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	1	
12.068	H	0	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	1	Na-Salz
12.069	H	NH	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	0	
12.070	H	NH	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	0	Na-Salz
12.071	H	NH	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	1	
12.072	H	NH	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	1	Na-Salz
12.073	H	NCH ₃	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	0	
12.074	H	NCH ₃	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	0	128 Zers.
12.075	H	NCH ₃	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	1	
12.076	H	NCH ₃	CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	1	Na-Salz
12.077	H	-	F	3-CH ₃	CH ₃	0	
12.078	H	-	F	3-CH ₃	CH ₃	0	Na-Salz
12.079	H	-	F	3-CH ₃	CH ₃	1	
12.080	H	-	C1	3-CH ₃	CH ₃	1	Na-Salz
12.081	H	-	CH ₃	4-C1	CH ₃	0	
12.082	H	0	CH ₃	4-C1	CH ₃	0	Na-Salz
12.083	H	0	CH ₃	4-C1	CH ₃	1	
12.084	H	0	CH ₃	4-C1	CH ₃	1	Na-Salz
12.085	H	0	CH ₃	4-C1	CH ₃	1	Na-Salz

Tabelle 12 (Forts.)

Nr.	R ¹	X	R ²	R ³	R ⁵	n	Fp (°C)
12.086	H	NH	CH ₃	4-Cl	CH ₃	0	Na-Salz
12.087	H	NH	CH ₃	4-Cl	CH ₃	0	Na-Salz
12.088	H	NH	CH ₃	4-Cl	CH ₃	1	
12.089	H	NH	CH ₃	4-Cl	CH ₃	1	Na-Salz
12.090	H	NCH ₃	CH ₃	4-Cl	CH ₃	0	
12.091	H	NCH ₃	CH ₃	4-Cl	CH ₃	0	Na-Salz
12.092	H	NCH ₃	CH ₃	4-Cl	CH ₃	1	100 Zers.
12.093	H	NCH ₃	CH ₃	4-Cl	CH ₃	1	165 Zers.
12.094	H	-	F	4-Cl	CH ₃	0	Na-Salz
12.095	H	0	C ₂ H ₅	-	CH ₃	1	139 Zers.
12.096	H	NCH ₃	CH ₃	-	CH ₃	0	Na-Salz
12.097	H	NCH ₃	CH ₃	-	CH ₃	1	130-135 Zers.
12.098	H	0	CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	1	
12.099	H	0	CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	1	
12.100	H	0	CH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	1	
12.101	H	NH	CH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	1	
12.102	H	NCH ₃	CH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	1	
12.103	H	0	CH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	0	
12.104	H	NH	CH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	0	
12.105	H	NCH ₃	CH ₃	4-OCH ₃	CH ₃	0	

Anwendungsbeispiele

A Herbizide Wirkung

Die herbizide Wirkung der Sulfonylharnstoffe der Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und

EP 0 469 460 A1

Wachstum zu fördern und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde. Die Aufwandmengen betrugen 0,125 kg/ha a.S.

Zum Zwecke der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bei einer

- 5 Wuchshöhe von 3 bis 15 cm mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung betrug 0,125 kg/ha a.S.

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10-25°C bzw. 20-35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

- 10 Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

	Abkürz.	Lateinischer Name	Deutscher Name
	AMARE	Amaranthus retroflexus	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz
	GALAP	Galium aparine	Klettenlabkraut
	POLPE	Polygonum persicaria	Flohknöterich
20	TRZAW	Triticum aestivum	Winterweizen

Mit 0,125 kg/ha a.S. im Vor- wie Nachauflaufverfahren eingesetzt, lassen sich mit dem Beispiel 5.019 breitblättrige unerwünschte Pflanzen sehr gut bekämpfen bei gleichzeitiger Verträglichkeit an Weizen.

- 25 B Bioregulatorische Wirkung

B.1 Wachstumsregulierende Wirkung

30 Zur Bestimmung der wachstumsregulierenden Eigenschaft der Prüfsubstanzen wurden Testpflanzen auf ausreichend mit Nährstoffen versorgtem Kultursubstrat in Kunststoffgefäß von ca. 12,5 cm Durchmesser angezogen.

35 Im Nachauflaufverfahren wurden die zu prüfenden Substanzen (aktive Substanz, a.S.) in wässriger Aufbereitung auf die Pflanzen gesprüht. Die beobachtete wachstumsregulierende Wirkung wurde bei Versuchsende durch Wuchshöhenmessung belegt. Die so gewonnenen Meßwerte wurden zur Wuchshöhe der unbehandelten Pflanzen in Relation gesetzt. Als Vergleichssubstanz A diente 2-Chlorethyltrimethylammoniumchlorid (CCC).

40 Gleichlaufend zur Reduzierung des Längenwachstums stieg die Farbintensität der Blätter an. Der erhöhte Chlorophyllgehalt lässt eine ebenfalls erhöhte Photosyntheserate und damit eine erhöhte Ertragsbildung erwarten.

Die Einzeldaten sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

45

50

55

Tabelle B.1.1

5 Sommerweizen, "Ralle"
Nachauflauf-Blattbehandlung

10	Nr. d. chem. Beispiele	Konzentration mg a.S./Gefäß	relative Wuchshöhen
	unbehandelt	-	100
15	A	0,38	91,4
		1,5	86,3
20	12.032	0,38	67,3
		1,5	45,7

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle B.1.2

5 Sommergerste, "Aramir"
Nachauflauf-Blattbehandlung

	Nr. d. chem. Beispiele	Konzentration mg a.S./Gefäß	relative Wuchshöhen
10	unbehandelt	-	100
15	A	0,38	100
		1,5	92,9
20	12.032	0,38	69,3
		1,5	51,3

Tabelle B.1.3

25 Sommerraps, "Petranova"
Nachauflauf-Blattbehandlung

	Nr. d. chem. Beispiele	Konzentration mg a.S./Gefäß	relative Wuchshöhen
35	unbehandelt	-	100
40	A	0,025	99,4
		0,1	94,3
45	12.032	0,025	72,4
		0,1	60,6

B.2 Untersuchung auf Wirkung als Defoliants in Baumwolle

Junge Baumwollpflanzen (Sorte Stoneville 825, Entwicklungsstadium: 5 - 6 entwickelte Laubblätter) wurden unter Gewächshausbedingungen angezogen (Tag/Nachttemperatur 25/18°C, relative Luftfeuchte 50 - 70 %) und tropfnaß mit wäßrigen Aufbereitungen der angegebenen Wirkstoffe (unter Zusatz von 0,15 Gew.-% des Fettalkoholalkoxylats Plurafac® LF 700 bezogen auf die Spritzbrühe) blattbehandelt. Die umgerechnete Wassermenge betrug 1000 l/ha. 13 Tage nach Wirkstoffapplikation wurde die Anzahl abgeworfener Blätter bestimmt und der Grad der Entblätterung in % zur Kontrolle angegeben. Bei den unbehandelten Kontrollpflanzen trat kein Blattfall auf. Als Vergleichsmittel B diente 6,7-Dihydrodipyridol-(1,2-:2',1'-c)pyridinium-Ion als Dibromid-Monohydrat-Salz (Diquat). Die Ergebnisse sind in Tabelle B.2.1 zusammengestellt.

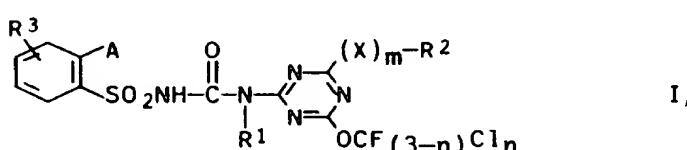
Tabelle B.2.1

5	Mittel, enthaltend Wirkstoff Nr.	Umgerechnete Aufwandmenge a.S. [kg/ha]	Entblätterung [%]
10	5.019	0,25	49
		0,50	64
15	12.027	0,25	31
		0,50	31
Vergleichsmittel			
	B	0,5	36

20 Außerdem vermindern die erfindungsgemäßen Mittel den Wiederaustrieb der Pflanzen nach der Entblätterung. Ein solcher Effekt begünstigt die maschinelle Beerntung der Baumwollpflanzen.

Patentansprüche

25 1. Substituierte Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I,



35 in der n und m für 0 oder 1 stehen und die Substituenten folgende Bedeutung haben:

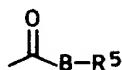
R¹
Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;

40 R²
Halogen oder Trifluormethyl, wenn m für 0 steht oder C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, wenn m 1 bedeutet oder Trifluor- oder Chlordifluormethyl wenn X für 0 oder S und m für 1 steht;

45 X
O, S oder N-R⁴, wobei R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

R³
Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

50 A
C₁-C₄-Halogenalkyl, ein Halogenatom, CN, NO₂, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio; C₁-C₄-Alkylsulfinyl- oder -sulfonyl oder ein Rest,



EP 0 469 460 A1

wobei

B

ein Sauerstoffatom oder eine Alkyliminogruppe N-R⁶;

5 R⁵

Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, welche bis zu drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkoxy, C₃-C₇-Cycloalkyl und/oder Phenyl; eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, welche bis zu drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann; eine C₃-C₆-Alkenylgruppe oder eine C₃-C₆-Alkinylgruppe;

10 R⁶

Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, oder gemeinsam mit R⁵ eine C₄-C₆-Alkylenkette, worin eine Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom oder eine C₁-C₄-Alkyliminogruppe ersetzt sein kann, bedeutet,

15 sowie deren umweltverträgliche Salze.

2. Sulfonylharnstoffe nach Anspruch 1, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20 R¹

Wasserstoff oder Methyl;

25 R²

Methyl, wenn m 1 bedeutet;

X

O oder NH;

30 R³

Wasserstoff, Halogen oder Methyl und

A

eine Gruppe CO₂R⁵, worin R⁵ C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

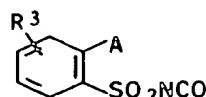
35 3. Herbizides Mittel, enthaltend einen Sulfonylharnstoff der Formel I gemäß Anspruch 1 oder sein Salz sowie hierfür übliche Trägerstoffe.

40 4. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Sulfonylharnstoff der Formel I gemäß Anspruch oder eines seiner Salze in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

45 5. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums in Getreide, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge von 2-(((4-Methoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-amino-carbonyl)-aminosulfonyl)-benzoësäuremethylester verwendet.

6. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wachstumsregulierende Menge eines Sulfonylharnstoffes der Formel I gemäß Anspruch 1 oder eines seiner Salze auf die Samen, die Pflanzen und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

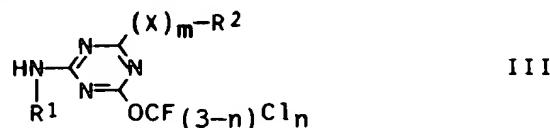
50 7. Verfahren zur Herstellung von Sulfonylharnstoffen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A nicht die Bedeutung COOH besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Sulfonylisocyanat II



EP 0 469 460 A1

in an sich bekannter Weise in einem inerten organischen Lösungsmittel mit der ungefähr stöchiometrischen Menge eines substituierten 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazins der Formel III

5

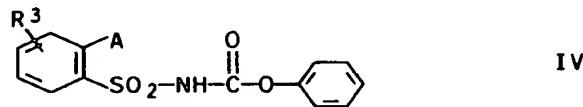


10

umsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung von Sulfonylharnstoffen der Formel I gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbamat der Formel IV

15



20

in an sich bekannter Weise in einem inerten organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 120°C mit ungefähr der stöchiometrischen Menge eines substituierten 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazins III umsetzt.

25

9. Verfahren zur Herstellung von Sulfonylharnstoffen der Formel I gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein entsprechendes Sulfonamid der Formel V

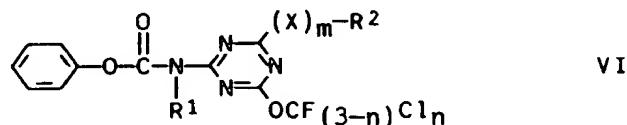
30



35

in an sich bekannter Weise in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem Phenylcarbamat VI

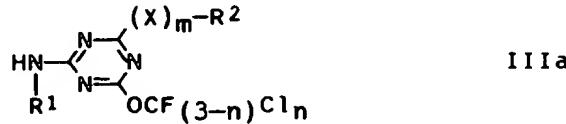
40



umsetzt.

- 45 10. Substituierte 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel IIIa

50



in der m für 1 und n für 0 oder 1 steht und die Substituenten folgende Bedeutung haben:

55

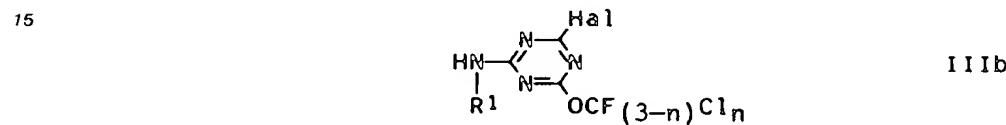
R¹
Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;

R²
C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;

X
5 O, S oder N-R⁴, wobei

R⁴
für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

- 10 11. Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazinen der allgemeinen Formel IIIa gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Amino-4-fluoralkoxy-6-halogen-1,3,5-triazine der Formel IIIb



20 in der Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht und R¹ und n die vorgenannte Bedeutung haben, mit einem Nucleophil der Formel XVI

H-X-R² XVI

25 in der X und R² die vorgenannte Bedeutung besitzen, oder dessen Salz umsetzt.

12. 2-Amino-4-methoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin.
 30 13. 2-Amino-4-methoxy-6-chlordifluormethoxy-1,3,5-triazin.
 14. 2-Amino-4-methylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin.
 15. 2-Amino-4-methylamino-6-chlordifluormethoxy-1,3,5-triazin.
 35 16. 2-Amino-4-dimethylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin.
 17. 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-dimethylamino-1,3,5-triazin.
 40 18. 2-Amino-4-ethoxy-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin.
 19. 2-Amino-4-chlordifluormethoxy-6-ethoxy-1,3,5-triazin.
 20. 2,4-Bismethylamino-6-trifluormethoxy-1,3,5-triazin.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91112468.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriftt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
A	<u>EP - A1 - 0 336 587</u> (DU PONT) * Ansprüche 1,15-23 * --	1, 4-6	C 07 D 251/16 C 07 D 251/18 C 07 D 251/52 A 01 N 47/36
A	<u>EP - A2 - 0 103 543</u> (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1,17-25 * --	1, 3-6	
D, A	<u>EP - A2 - 0 084 020</u> (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1,17,20,22-32 * --	1, 3-6, 8,9	
D, X	<u>EP - A1 - 0 169 815</u> (CIBA-GEIGY) * Formel V * --	10, 11	
A	<u>FR - A1 - 2 590 570</u> (MITSUBISHI) * Anspruch 1 * --	10	
A	<u>EP - B1 - 0 070 804</u> (CIBA-GEIGY) * Anspruch 1 * --	10, 11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 112, Nr. 9, 26. Februar 1990, Columbus, Ohio, USA MORISHIGE, JIRO et al. "Synergistic herbicides con- taining a triazine and an acetanilide or a dinitroani- line" Seite 327, Spalte 1, Zu- sammenfassung-Nr. 72 315k & Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,216,904 ----	10	C 07 D 251/00

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 01-10-1991	Prüfer HAMMER
-----------------------	---	------------------

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

- X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
- Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
- A : technologischer Hintergrund
- O : nichtschriftliche Offenbarung
- P : Zwischenliteratur
- T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

D : in der Anmeldung angeführtes Dokument

L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument